

DOCKET NO.: 270122US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Seiichi KAWATO, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/13710

INTERNATIONAL FILING DATE: October 27, 2003

FOR: CATALYST FOR PREPARATION OF α , β -UNSATURATED CARBOXYLIC ACID,
PREPARATION METHOD OF THE SAME, AND PREPARATION METHOD OF α , β -
UNSATURATED CARBOXYLIC ACID

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Japan	2002-312492	28 October 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/13710. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423
Corwin P. Umbach, Ph.D.
Registration No. 40,211

Customer Number

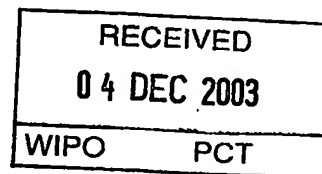
22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

CT/JP03/13710

14.11.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年10月28日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-312492
[ST. 10/C]: [JP2002-312492]

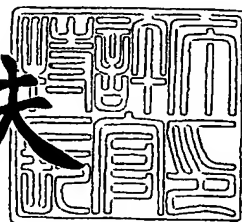
出 願 人
Applicant(s): 三菱レイヨン株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月 7日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P140573000

【提出日】 平成14年10月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01J 23/38
B01J 21/18

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社
中央技術研究所内

【氏名】 河藤 誠一

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社
中央技術研究所内

【氏名】 竹田 明男

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社
中央技術研究所内

【氏名】 二宮 航

【特許出願人】

【識別番号】 000006035

【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社

【代表者】 皇 芳之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010054

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 α , β -不飽和カルボン酸製造用触媒

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 オレフィンまたは α , β -不飽和アルデヒドを分子状酸素で液相中で酸化して α , β -不飽和カルボン酸を製造するための触媒であって、比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上かつ $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の活性炭に貴金属が担持されてなる α , β -不飽和カルボン酸製造用触媒。

【請求項 2】 オレフィンがプロピレンであり、 α , β -不飽和カルボン酸がアクリル酸である請求項 1 記載の α , β -不飽和カルボン酸製造用触媒。

【請求項 3】 オレフィンがイソブチレンであり、 α , β -不飽和カルボン酸がメタクリル酸である請求項 1 記載の α , β -不飽和カルボン酸製造用触媒。

【請求項 4】 α , β -不飽和アルデヒドがアクロレインであり、 α , β -不飽和カルボン酸がアクリル酸である請求項 1 記載の α , β -不飽和カルボン酸製造用触媒。

【請求項 5】 α , β -不飽和アルデヒドがメタクロレインであり、 α , β -不飽和カルボン酸がメタクリル酸である請求項 1 記載の α , β -不飽和カルボン酸製造用触媒。

【請求項 6】 比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上かつ $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の活性炭を選択し、該活性炭に貴金属を担持させる請求項 1～5 いずれか記載の α , β -不飽和カルボン酸製造用触媒の製造方法。

【請求項 7】 請求項 1～5 いずれか記載の α , β -不飽和カルボン酸製造用触媒の存在下でオレフィンまたは α , β -不飽和アルデヒドを分子状酸素で液相中で酸化する α , β -不飽和カルボン酸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、オレフィンまたは α , β -不飽和アルデヒドを分子状酸素で液相中で酸化して α , β -不飽和カルボン酸を製造するための触媒、その触媒の製造方法、および α , β -不飽和カルボン酸の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

オレフィンまたは α , β -不飽和アルデヒドを分子状酸素で液相中で酸化して α , β -不飽和カルボン酸を得るための触媒については、従来から盛んに研究されている。例えば、特許文献1には金を担持した触媒、特許文献2～4にはパラジウムを担持した触媒が提案されている。特許文献1～4には、貴金属を担持する担体の一例として活性炭が挙げられているが、活性炭の表面積に関する記載は一切ない。

【0003】

【特許文献1】 特開2001-172222号公報

【0004】

【特許文献2】 特開昭60-155148号公報

【0005】

【特許文献3】 特開昭60-139341号公報

【0006】

【特許文献4】 特開昭56-59722号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本願発明者が特許文献1～4の実施例に記載された方法に準じて製造した貴金属担持触媒を用いてプロピレンからアクリル酸を製造したところ、特許文献1～4に記載されている副生成物（アセトアルデヒド、アセトン、アクロレイン、酢酸、二酸化炭素）以外に多様なポリマーやオリゴマーが多く副生することを見出した。特許文献1～4ではこれらのポリマーやオリゴマーを捕捉しておらず、これらの副生成物を含めた実際の選択率は特許文献1～4の実施例に記載されたものより低くなることが判明した。そのため、特許文献1～4記載の触媒を用いた α , β -不飽和カルボン酸の製造方法の収率は未だ十分ではなく、より高収率で α , β -不飽和カルボン酸を製造できる触媒が望まれている。

【0008】

したがって本発明の目的は、オレフィンまたは α , β -不飽和アルデヒドから

α 、 β -不飽和カルボン酸を高収率で製造するための触媒、その触媒の製造方法、および α 、 β -不飽和カルボン酸を高収率で製造する方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、オレフィンまたは α 、 β -不飽和アルデヒドを分子状酸素で液相中で酸化して α 、 β -不飽和カルボン酸を製造するための触媒であって、比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上かつ $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の活性炭に貴金属が担持されてなる α 、 β -不飽和カルボン酸製造用触媒である。

【0010】

また本発明は、比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上かつ $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の活性炭を選択し、該活性炭に貴金属を担持させる前記の α 、 β -不飽和カルボン酸製造用触媒の製造方法である。

【0011】

さらに本発明は、前記の α 、 β -不飽和カルボン酸製造用触媒の存在下でオレフィンまたは α 、 β -不飽和アルデヒドを分子状酸素で液相中で酸化する α 、 β -不飽和カルボン酸の製造方法である。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明の触媒は、オレフィンまたは α 、 β -不飽和アルデヒドを分子状酸素で液相中で酸化して α 、 β -不飽和カルボン酸を製造する（以下、単に液相酸化とも言う。）ための触媒であって、比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上かつ $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の活性炭に貴金属が担持されてなる α 、 β -不飽和カルボン酸製造用触媒である。

【0013】

活性炭の比表面積は貴金属を担持させる前にBET多点法によって測定したものである。比表面積は、例えば、島津製作所製トリスター3000等の自動表面積測定装置で測定できる。

【0014】

本発明に用いられる活性炭の比表面積の下限値は $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましい。また比表面積の上限値は $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、 $800\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましい。比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g}$ より大きいと触媒の活性が低下する傾向にあり、比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ より小さいと副生成物の生成量が増加する傾向にあるため、いずれの場合も α 、 β -不飽和カルボン酸の収率が低くなる。

【0015】

活性炭の原料は特に限定されず、例えば、木材、ヤシ殻、石炭、合成樹脂等が挙げられる。活性炭の形状は特に限定されず、例えば、粉末状、破碎状、粒状、タブレット状、繊維状等が挙げられる。活性炭の賦活方法は特に限定されず、例えば、水蒸気賦活、二酸化炭素賦活、塩化亜鉛賦活、リン酸塩賦活、アルカリ賦活等が挙げられる。

【0016】

活性炭の比表面積の調節方法としては、例えば、活性炭を賦活する際の賦活温度および／または賦活時間を調節する方法等が挙げられる。一般に、賦活温度が高くなるほど活性炭の比表面積は大きくなる傾向があり、賦活時間が長くなるほど活性炭の比表面積は大きくなる傾向がある。

【0017】

本発明の触媒の製造方法は特に限定されないが、例えば、活性炭を分散させた貴金属化合物の溶液に還元剤を加えて還元した貴金属を活性炭に担持する液相還元法、貴金属化合物の溶液を活性炭に含浸させたものを乾燥し、還元雰囲気中で還元して活性炭に貴金属を担持する気相還元法等により製造することができる。なかでも、液相還元法が好ましい。

【0018】

以下、液相還元法による触媒の製造方法について説明する。貴金属化合物を溶解する溶媒としては、水、アルコール、ケトン、有機酸および炭化水素、またはこれらの群から選ばれる1種または2種以上の溶媒の混合溶媒を用いることができる。溶媒は、貴金属化合物や還元剤の溶解性または担体の分散性等によって適宜選択される。

【0019】

本発明において貴金属とは、パラジウム、白金、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、金、銀、レニウム、オスミウムであり、なかでもパラジウム、白金、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、金が好ましく、パラジウムが特に好ましい。

触媒の製造に使用する貴金属化合物は特に限定されないが、例えば、貴金属の塩化物、酸化物、酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、テトラアンミン錯体およびアセチルアセトナト錯体等が好ましく、貴金属の塩化物、酸化物、酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩がより好ましく、貴金属の塩化物、酢酸塩、硝酸塩が特に好ましい。

【0020】

活性炭と貴金属化合物は、所望の順序または同時に溶媒に加えて、活性炭が分散した貴金属化合物溶液を調製する。貴金属化合物の濃度は、通常0.1質量%～20質量%、好ましくは0.2質量%～10質量%、特に好ましくは0.5質量%～7質量%である。次いで、この分散液に還元剤を加えて貴金属を還元し、還元した貴金属を活性炭に担持させる。

【0021】

用いる還元剤は特に限定されないが、例えば、ヒドラジン、ホルマリン、水素化ホウ素ナトリウム、水素、蟻酸、蟻酸の塩、エチレン、プロピレンおよびイソブチレン等が挙げられる。

【0022】

還元時の系の温度および還元時間は、還元方法、用いる貴金属化合物、溶媒および還元剤等により異なるので一概に言えないが、液相還元法の場合、通常、還元温度は0～100℃、還元時間は0.5～24時間である。

【0023】

還元後、分散液から貴金属が担持された活性炭（以下、触媒と言う。）を分離する。触媒を分離した溶媒中の貴金属の有無はヒドラジン等の還元剤を添加することにより簡便に確認できる。また、溶媒中の貴金属の量はICP等の元素分析で定量することができる。還元後の溶媒に含まれる貴金属は10mg/l以下にすることが好ましい。この量は還元前の貴金属化合物濃度や還元条件等により調節できる。

【0024】

触媒の貴金属の担持率は、活性炭に対して通常 0.1～40 質量%である。担持率の下限は、1 質量%以上が好ましく、2 質量%以上がより好ましく、4 質量%以上が特に好ましい。また担持率の上限は、30 質量%以下が好ましく、20 質量%以下がより好ましく、15 質量%以下が特に好ましい。

【0025】

還元後に分散液から触媒を分離する方法は特に限定されないが、例えば、ろ過、遠心分離等の方法を用いることができる。分離された触媒は適宜乾燥される。乾燥方法は特に限定されず、種々の方法を用いることができる。

【0026】

触媒は、液相酸化に供する前に、活性化してもよい。活性化の方法は特に限定されず、種々の方法を用いることができる。活性化の方法としては水素気流中の還元雰囲気下で加熱する方法が一般的である。

【0027】

次に、オレフィンまたは α , β -不飽和アルデヒドを分子状酸素で液相中で酸化して α , β -不飽和カルボン酸を製造する方法について説明する。

【0028】

液相酸化の原料のオレフィンとしては、例えば、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、2-ブテン等が挙げられる。また、原料の α , β -不飽和アルデヒドとしては、例えば、アクロレイン、メタクロレイン、クロトンアルデヒド (β -メチルアクロレイン)、シンナムアルデヒド (β -フェニルアクロレイン) 等が挙げられる。

【0029】

液相酸化で製造される α , β -不飽和カルボン酸は、原料がオレフィンの場合、オレフィンと同一炭素骨格を有する α , β -不飽和カルボン酸である。また、原料が α , β -不飽和アルデヒドの場合、 α , β -不飽和アルデヒドのアルデヒド基がカルボキシル基に変化した α , β -不飽和カルボン酸である。

【0030】

本発明の触媒は、プロピレンまたはアクロレインからアクリル酸、イソブチレ

ンまたはメタクロレインからメタクリル酸を製造する液相酸化に好適である。

【0031】

原料のオレフィンまたは α , β -不飽和アルデヒドには、不純物として飽和炭化水素および低級飽和アルデヒド等が少々含まれていてもよい。

【0032】

反応に用いる分子状酸素源には、空気が経済的であるが、純酸素または純酸素と空気の混合ガスを用いることもでき、必要であれば、空気または純酸素を窒素、二酸化炭素、水蒸気等で希釈した混合ガスを用いることもできる。

【0033】

液相酸化に用いる溶媒は特に限定されないが、例えば、水；ターシャリーブタノール、シクロヘキサノール等のアルコール；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン；酢酸、プロピオン酸、*n*-酪酸、*iso*-酪酸、*n*-吉草酸、*iso*-吉草酸等の有機酸；酢酸エチル、プロピオン酸メチル等の有機酸エステル；ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン等の炭化水素、またはこれらの群から選ばれる1種または2種以上の溶媒の混合溶媒を用いることができる。なかでも、アルコール、ケトン、有機酸および有機酸エステルからなる群から選ばれる1種または2種以上の溶媒と水との混合溶媒が好ましい。その際の水の量は特に限定されないが、混合溶媒の質量に対して通常2～70%、好ましくは5～50%である。溶媒は均一であることが望ましいが、相溶性が高くない溶媒同士を混合した溶媒の場合には、不均一な状態で用いても差し支えない。

【0034】

液相酸化反応は連続式、バッチ式の何れの形式で行ってもよいが、生産性を考慮すると工業的には連続式が好ましい。

【0035】

原料であるオレフィンまたは α , β -不飽和アルデヒドの使用量は、溶媒100質量部に対して、通常0.1～20質量部であり、好ましくは0.5～10質量部である。

【0036】

分子状酸素の使用量は、原料であるオレフィンまたは α , β -不飽和アルデヒド 1 モルに対して、通常 0.1 ~ 20 モルであり、好ましくは 0.3 ~ 15 モル、特に好ましくは 0.5 ~ 10 モルである。

【0037】

通常、触媒は反応液に懸濁させた状態で使用されるが、固定床で使用してもよい。触媒の使用量は、反応器内に存在する溶媒 100 質量部に対して、反応器内に存在する触媒として通常 0.1 ~ 30 質量部、好ましくは 0.5 ~ 20 質量部、特に好ましくは 1 ~ 15 質量部である。

【0038】

反応温度および反応圧力は、用いる溶媒および反応原料によって適宜選択される。反応温度は一般的に 30 ~ 200 °C であり、好ましくは 50 ~ 150 °C である。また、反応圧力は一般的に大気圧 ~ 10 MPa であり、好ましくは 0.5 ~ 5 MPa である。

【0039】

【実施例】

以下、本発明について実施例、比較例を挙げて更に具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。下記の実施例および比較例中の「部」は質量部であり、原料および生成物の分析はガスクロマトグラフィーを用いて行った。なお、オレフィンまたは α , β -不飽和アルデヒドの反応率、生成する α , β -不飽和アルデヒドの選択率、生成するポリマーおよびオリゴマーの選択率、生成する α , β -不飽和カルボン酸の選択率および収率は以下のように定義される。

【0040】

オレフィンまたは α , β -不飽和アルデヒドの反応率 (%)

$$= (B/A) \times 100$$

α , β -不飽和アルデヒドの選択率 (%) = $(C/B) \times 100$

α , β -不飽和カルボン酸の選択率 (%) = $(D/B) \times 100$

ポリマーおよびオリゴマーの選択率 (%) = $(E/B) \times 100$

α , β -不飽和カルボン酸の収率 (%) = $(D/A) \times 100$

【0 0 4 1】

ここで、Aは供給したオレフィンまたは α , β -不飽和アルデヒドのモル数、Bは反応したオレフィンまたは α , β -不飽和アルデヒドのモル数、Cは生成した α , β -不飽和アルデヒドのモル数、Dは生成した α , β -不飽和カルボン酸のモル数、Eはポリマーおよびオリゴマーの総質量（単位：g）を供給したオレフィンまたは α , β -不飽和アルデヒドの分子量で除して算出したオレフィンまたは α , β -不飽和アルデヒド換算のポリマーおよびオリゴマーのモル数である。

また、検出された他の生成物の選択率（%） $= 100 \times \{1 - (C/B) - (D/B) - (E/B)\}$ である。ここで、 α , β -不飽和アルデヒド酸化反応の場合には、 $C/B = 0$ である。

【0 0 4 2】

[実施例 1]

(触媒製造)

各種の活性炭の中から、石炭原料から製造された比表面積 $700 \text{ m}^2/\text{g}$ の活性炭を担体を選択した。

【0 0 4 3】

オートクレーブに酢酸 500 部と酢酸パラジウム 2.5 部を入れ、 80°C で加熱溶解した後、前記活性炭 24.0 部を入れ、オートクレーブを開放した状態で 80°C において 1 時間攪拌を行った。オートクレーブを密閉し、液相部を攪拌しながらオートクレーブ内の気相部を窒素で置換した。オートクレーブにプロピレンを内圧 0.6 MPa まで導入し、 80°C で 1 時間攪拌を行った。

【0 0 4 4】

その後、攪拌を止め、反応器内の圧力を開放した後、反応液を取り出した。窒素気流下で反応液から沈殿をろ別した。この際、ろ液に少量のヒドラジン 1 水和物を添加し、パラジウムの析出がないことを確認した。

【0 0 4 5】

得られた沈殿を窒素気流下 100°C において 1 晩乾燥し、パラジウム金属担持触媒を得た。この触媒のパラジウム担持率は 5 % であった。

【0046】

(反応評価)

オートクレープ（以下、反応器という。）に反応溶媒として75%ターシャリーブタノール水溶液120部を入れ、上記の触媒10.0部とメタクロレイン1.7部を添加して反応器を密閉した。次いで、攪拌を開始し90℃まで昇温した。反応器に窒素を内圧1.0MPaまで導入した後、空気を内圧3.5MPaまで導入した。この状態で40分間メタクロレインの酸化反応を行った。反応中は反応器内の圧力変化挙動を追跡した。

【0047】

反応終了後、氷浴で反応器内を20℃まで冷却した。反応器のガス出口にガス捕集袋を取り付け、ガス出口を開栓して出てくるガスを回収しながら反応器内の圧力を開放した。反応器から触媒入りの反応液を取り出し、遠心分離により触媒を分離して、反応液だけを回収した。回収した反応液と捕集したガスはガスクロマトグラフィーにより分析した。

【0048】

この結果、メタクロレイン反応率45.6%、メタクリル酸選択率55.0%、ポリマー・オリゴマー選択率32.2%、およびメタクリル酸収率は25.1%であった。

【0049】

[実施例2]

担体を石炭原料から製造された比表面積 $930\text{ m}^2/\text{g}$ の活性炭粉末に代えた以外は実施例1と同様にして触媒を製造し、反応評価を行なった。この結果、メタクロレイン反応率35.5%、メタクリル酸選択率44.2%、ポリマー・オリゴマー選択率44.4%、およびメタクリル酸収率は15.7%であった。

【0050】

[実施例3]

担体をヤシ殻原料から製造された比表面積 $850\text{ m}^2/\text{g}$ の活性炭粉末に代えた以外は実施例1と同様にして触媒を製造し、反応評価を行なった。この結果、メタクロレイン反応率38.1%、メタクリル酸選択率45.0%、ポリマー・

オリゴマー選択率 40.2%、およびメタクリル酸収率は 17.1%であった。

【0051】

[比較例 1]

担体を石炭原料から製造された比表面積 $1270 \text{ m}^2/\text{g}$ の活性炭粉末に代えた以外は実施例 1 と同様にして触媒を製造し、反応評価を行なった。この結果、メタクロレイン反応率 14.8%、メタクリル酸選択率 53.0%、ポリマー・オリゴマー選択率 35.3%、およびメタクリル酸収率は 7.8%であった。

【0052】

[比較例 2]

担体をヤシ殻原料から製造された比表面積 $1600 \text{ m}^2/\text{g}$ の活性炭粉末に代えた以外は実施例 1 と同様にして触媒を製造し、反応評価を行なった。この結果、メタクロレイン反応率 15.1%、メタクリル酸選択率 52.5%、ポリマー・オリゴマー選択率 36.7%、およびメタクリル酸収率は 7.9%であった。

【0053】

[実施例 4]

反応器に反応溶媒として 75%ターシャリーブタノール水溶液 120部を入れ、実施例 1 で製造した触媒 10.0部を添加して反応器を密閉した。次いで、反応器に液化イソブチレン 6.6部を導入し、攪拌を開始し 90℃まで昇温した。反応器に空気を内圧 3.5 MPa まで導入した。この状態で 40分間イソブチレンの酸化反応を行った。反応中は反応器内の圧力変化挙動を追跡した。

【0054】

反応終了後、氷浴で反応器内を 20℃まで冷却した。反応器のガス出口にガス捕集袋を取り付け、ガス出口を開栓して出てくるガスを回収しながら反応器内の圧力を開放した。反応器から触媒入りの反応液を取り出し、遠心分離により触媒を分離して、反応液だけを回収した。回収した反応液と捕集したガスはガスクロマトグラフィーにより分析した。

【0055】

このとき、イソブチレン反応率 36.2%、メタクロレイン選択率 40.2%、メタクリル酸選択率 11.1%、ポリマー・オリゴマー選択率 35.2%、お

よびメタクリル酸収率は 4.0%であった。

【0056】

【比較例 3】

触媒を比較例 1 で製造したものに代えた以外は、実施例 4 と同様にして反応評価を行なった。この結果、イソブチレン反応率 15.7%、メタクロレイン選択率 30.8%、メタクリル酸選択率 7.4%、ポリマー・オリゴマー選択率 47.4%、およびメタクリル酸収率は 1.2%であった。

【0057】

【表 1】

	活性炭 原料	活性炭 比表面積 (m ² /g)	メタクリル 反応率 (%)	メタクリル酸 選択率 (%)	ポリマー・オリゴマー 選択率 (%)	メタクリル酸 収率 (%)
実施例 1	石炭	700	45.6	55.0	32.2	25.1
実施例 2	石炭	930	35.5	44.2	44.4	15.7
実施例 3	ヤシ殻	850	38.1	45.0	40.2	17.1
比較例 1	石炭	1270	14.8	53.0	35.3	7.8
比較例 2	ヤシ殻	1600	15.1	52.5	36.7	7.9

【0058】

【表 2】

	活性炭 原料	活性炭 比表面積 (m ² /g)	メタクリル 反応率 (%)	メタクリル酸 選択率 (%)	メタクリル酸 選択率 (%)	ポリマー・オリゴマー 選択率 (%)	メタクリル酸 収率 (%)
実施例 4	石炭	700	36.2	40.2	11.1	35.2	4.0
比較例 3	石炭	1270	15.7	30.8	7.4	47.4	1.2

【0059】

【発明の効果】

本発明の α 、 β -不飽和カルボン酸製造用触媒は、オレフィンまたは α 、 β -不飽和アルデヒドを分子状酸素で液相中で酸化して α 、 β -不飽和カルボン酸を

高収率で製造できる。本発明の触媒は、プロピレンまたはアクロレインからアクリル酸、イソブチレンまたはメタクロレインからメタクリル酸を製造する液相酸化に好適である。

【0060】

また本発明の α , β -不飽和カルボン酸製造用触媒の製造方法によれば、オレフィンまたは α , β -不飽和アルデヒドを分子状酸素で液相中で酸化して α , β -不飽和カルボン酸を高収率で製造できる触媒を得ることができる。

【0061】

さらに本発明の α , β -不飽和カルボン酸の製造方法によれば、 α , β -不飽和カルボン酸を高収率で製造することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 オレフィンまたは α , β -不飽和アルデヒドから α , β -不飽和カルボン酸を高収率で製造するための触媒、その触媒の製造方法、および α , β -不飽和カルボン酸を高収率で製造する方法を提供する。

【解決手段】 比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の活性炭に貴金属が担持されてなる α , β -不飽和カルボン酸製造用触媒。比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の活性炭を選択し、該活性炭に貴金属を担持させる α , β -不飽和カルボン酸製造用触媒の製造方法。前記の α , β -不飽和カルボン酸製造用触媒の存在下でオレフィンまたは α , β -不飽和アルデヒドを分子状酸素で液相中で酸化する α , β -不飽和カルボン酸の製造方法。

【選択図】 なし

特願 2002-312492

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000006035]

1. 変更年月日

1998年 4月23日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区港南一丁目6番41号

氏 名

三菱レイヨン株式会社